

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年12月28日(28.12.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/248598 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 23/00 (2006.01) C09D 1/00 (2006.01)
C01B 32/921 (2017.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/015582
- (22) 国際出願日: 2023年4月19日(19.04.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2022-102062 2022年6月24日(24.06.2022) JP
特願 2023-024506 2023年2月20日(20.02.2023) JP
- (71) 出願人: 株式会社村田製作所 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/
- JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 0 番 1 号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 瀬古 朱里(SEKO, Akari); 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 0 番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 坂井田 俊(SAKAIDA, Shun); 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 0 番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 山尾 憲人, 外(YAMAOKA, Norihito et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町 8 番 1 号 大阪梅田ツインタワーズ・ノース 青山特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,

(54) Title: FILM AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 膜およびその製造方法

図 1(a)

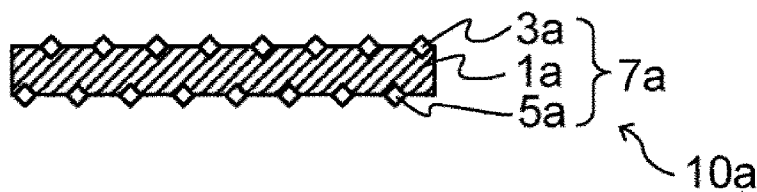
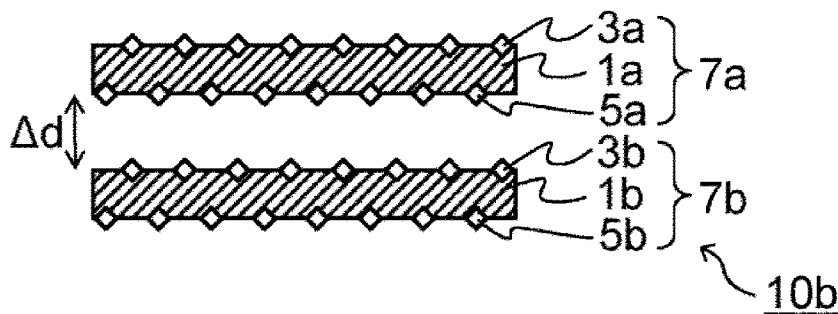


図 1(b)



(57) Abstract: The purpose of the present disclosure is to provide a film in which a decrease in conductivity over time is suppressed, and preferably, to provide a film in which a decrease in conductivity over time is suppressed even under high temperature and high humidity conditions. Also, the purpose of the present disclosure is to provide a method for producing said film. This film comprises a two-dimensional particle having at least one layer and containing N-methylformamide, wherein the layer include: a layer body represented by formula M_mX_n (in the



WO 2023/248598 A1

CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO(BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

formula, M is at least one among the Group 3, 4, 5, 6, and 7 metal elements, X is a carbon atom, a nitrogen atom, or a combination thereof, n is 1-4, and m is greater than n and less than or equal to 5); and a modification or termination T present on the surface of the layer body (T is at least one selected from the group consisting of a hydroxyl group, a fluorine atom, a chlorine atom, an oxygen atom, and a hydrogen atom), the N-methylformamide is disposed between two adjacent layers, and the content of N-methylformamide in the film is at least 0.104 moles per 1 mole of M_mX_n .

(57) 要約 : 本開示は、経時での導電率の低下が抑制された膜を提供することを目的とし、好ましくは、高温高湿下においても経時での導電率の低下が抑制された膜を提供することを目的とする。また、本開示は、かかる膜を製造する方法を提供することを目的とする。本開示の膜は、2次元粒子を含む膜であり、上記2次元粒子は、1つまたは複数の層を有する2次元粒子であって、N-メチルホルムアミドを含み、上記層が、以下の式： M_mX_n （式中、Mは、少なくとも1種の第3、4、5、6、7族金属であり、Xは、炭素原子、窒素原子またはそれらの組み合わせであり、nは、1以上4以下であり、mは、nより大きく、5以下である）で表される層本体と、該層本体の表面に存在する修飾または終端T（Tは、水酸基、フッ素原子、塩素原子、酸素原子および水素原子からなる群より選択される少なくとも1種である）とを含み、上記N-メチルホルムアミドは、隣り合う2つの上記層の間に配置され、上記膜における、N-メチルホルムアミドの含有率は、1モルの M_mX_n に対して、0.104モル以上である、膜。

明 細 書

発明の名称：膜およびその製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、膜およびその製造方法に関し、より詳細には、2次元粒子を含む膜およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、導電性を有する新規材料としてMXeneが注目されている。MXeneは、いわゆる2次元材料の1種であり、後述するように、1つまたは複数の層の形態を有する層状材料である。一般的に、MXeneは、かかる層状材料の粒子（粉末、フレーク、ナノシート等を含み得る）の形態を有する。

[0003] 現在、種々の電気デバイスへのMXeneの応用に向けて様々な研究がなされている。例えば、MXeneを含む材料において導電率を向上することや、MXeneを含む材料の応用可能性を広げるための検討がなされている。

[0004] 特許文献1には、MXeneの製造に用いられるインターカレーターを酸処理により除去することで、導電率が向上し得ることが記載されている。

[0005] また、非特許文献1には、MXeneをN-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、エタノール等の溶媒に分散させてインクとし、マイクロスーパーキャパシタに直接印刷することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：中国特許公開第112795209号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：Chuanfang (John) Zhang, et al., "Additive-free MXene inks and direct printing of micro-supercapacitors" NATURE COMMUNICATIONS

2019, 10, 1795

発明の概要

発明が解決しようとする課題

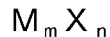
[0008] 特許文献1や非特許文献1に記載のMXeneでは、経時で導電率が低下する場合があった。

[0009] 本開示は、経時での導電率の低下が抑制された膜を提供することを目的とし、好ましくは、高温高湿下においても経時での導電率の低下が抑制された膜を提供することを目的とする。また、本開示は、かかる膜を製造する方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本開示の膜は、2次元粒子を含む膜であり、
上記2次元粒子は、1つまたは複数の層を有する2次元粒子であって、N-メチルホルムアミドを含み、

上記層が、以下の式：



(式中、Mは、少なくとも1種の第3、4、5、6、7族金属であり、

Xは、炭素原子、窒素原子またはそれらの組み合わせであり、

nは、1以上4以下であり、

mは、nより大きく、5以下である)

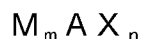
で表される層本体と、該層本体の表面に存在する修飾または終端T（Tは、水酸基、フッ素原子、塩素原子、酸素原子および水素原子からなる群より選択される少なくとも1種である）とを含み、

上記N-メチルホルムアミドは、隣り合う2つの上記層の間に配置され、

上記膜における、N-メチルホルムアミドの含有率は、1モルの $M_m X_n$ に対して、0.104モル以上である。

[0011] また、本開示の膜の製造方法は、

(a) 以下の式：



- (式中、Mは、少なくとも1種の第3、4、5、6、7族金属であって、Tiを少なくとも含み、
- Xは、炭素原子、窒素原子またはそれらの組み合わせであり、
- Aは、少なくとも1種の第12、13、14、15、16族元素であり、
- nは、1以上4以下であり、
- mは、nより大きく、5以下である)
- で表される前駆体を準備すること、
- (b) エッチング液を用いて、上記前駆体から少なくとも一部のA原子を除去することにより、エッチング処理物を得ること、
- (c) 上記エッチング処理物を洗浄して、エッチング洗浄処理物を得ること、
- (d) 上記エッチング洗浄処理物と、インターカレーターとを混合して、インターカレーション処理物を得ること、
- (e) 上記インターカレーション処理物を攪拌して、上記インターカレーション処理物がデラミネートされた、デラミネーション処理物を得ること、
- (f) 上記デラミネーション処理物とN-メチルホルムアミドとを混合して、混合液を得ること、および、
- (h) 上記混合液を用いて前駆体膜を形成すること、
- (i) 上記前駆体膜を常圧下で乾燥させて、膜を形成すること、を含む。

発明の効果

[0012] 本開示によれば、経時での導電率の低下が抑制された膜を提供することができ、好ましくは、高温高湿下においても経時での導電率の低下が抑制された膜を提供することができる。また、本開示は、かかる膜を製造する方法を提供し得る。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本開示の1つの実施形態における層状材料のMXene粒子を示す概略模式断面図であって、(a)は単層MXene粒子を示し、(b)は多層(

例示的に二層) MX_n 粒子を示す。

[図2]本開示の1つの実施形態における膜を示す概略模式断面図である。

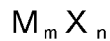
発明を実施するための形態

[0014] 以下、本開示の1つの実施形態における膜およびその製造方法について説明する。

[0015] 本開示の膜は、2次元粒子を含む膜であり、

上記2次元粒子は、1つまたは複数の層を有する2次元粒子であって、N-メチルホルムアミドを含み、

上記層が、以下の式：



(式中、Mは、少なくとも1種の第3、4、5、6、7族金属であり、

Xは、炭素原子、窒素原子またはそれらの組み合わせであり、

nは、1以上4以下であり、

mは、nより大きく、5以下である)

で表される層本体と、該層本体の表面に存在する修飾または終端T (Tは、水酸基、フッ素原子、塩素原子、酸素原子および水素原子からなる群より選択される少なくとも1種である) とを含み、

上記N-メチルホルムアミドは、隣り合う2つの上記層の間に配置され、

上記膜における上記N-メチルホルムアミドの含有率は、1モルの $M_m X_n$ に対して、

0.104モル以上である。

[0016] 本開示の膜は、経時での導電率の低下が抑制され、好ましくは、高温高湿下においても経時での導電率の低下が抑制されている。特定の理論に限定して解釈されるべきではないが、本開示の膜では、2次元粒子に含まれる層の間にN-メチルホルムアミドが一定量存在しており、N-メチルホルムアミドに含まれる水素結合性基と、層の修飾または終端Tとが水素結合を形成し得ると考えられる。そのため、上記N-メチルホルムアミドは上記層間に安定して存在し、層間への水の侵入が抑制され、層間距離の拡大も抑制される

と考えられる。その結果、層間距離の拡大による導電率の低下を抑制できると考えられる。

[0017] 本開示において、ある元素について「原子」という場合、その元素の酸化数は、0に限られず、その元素の取り得る酸化数の範囲内において、任意の数であり得る。

[0018] 本開示において、上記2次元粒子は、層状材料または層状化合物として理解され得、「 $M_m X_n T_s$ 」とも表され、 s は任意の数であり、従来、 s に代えて x または z が使用されることもある。代表的には、 n は、1、2、3または4であり得るが、これに限定されない。

[0019] また、本開示において、上記層をMXene層という場合があり、上記2次元粒子をMXene2次元粒子またはMXene粒子という場合がある。

[0020] MXeneの上記式中、 M は、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、MoおよびMnからなる群より選択される少なくとも1つであることが好ましく、Ti、V、CrおよびMoからなる群より選択される少なくとも1つであることがより好ましい。

[0021] MXeneは、上記の式： $M_m X_n$ が、以下のように表現されるものが知られている。

Sc_2C 、 Ti_2C 、 Ti_2N 、 Zr_2C 、 Zr_2N 、 Hf_2C 、 Hf_2N 、 V_2C 、

V_2N 、 Nb_2C 、 Ta_2C 、 Cr_2C 、 Cr_2N 、 Mo_2C 、 $Mo_{1.3}C$ 、 $Cr_{1.3}C$ 、 $(Ti, V)_2C$ 、 $(Ti, Nb)_2C$ 、 W_2C 、 $W_{1.3}C$ 、 Mo_2N 、 $Nb_{1.3}C$ 、 $Mo_{1.3}Y_{0.6}C$ （上記式中、「1.3」および「0.6」は、それぞれ約1.3（ $=4/3$ ）および約0.6（ $=2/3$ ）を意味する。）

、

Ti_3C_2 、 Ti_3N_2 、 $Ti_3(CN)$ 、 Zr_3C_2 、 $(Ti, V)_3C_2$ 、 $(Ti_2Nb)C_2$ 、 $(Ti_2Ta)C_2$ 、 $(Ti_2Mn)C_2$ 、 Hf_3C_2 、 $(Hf_2V)C_2$ 、 $(Hf_2Mn)C_2$ 、 $(V_2Ti)C_2$ 、 $(Cr_2Ti)C_2$ 、 $(Cr_2V)C_2$ 、

$(Cr_2Nb)C_2$ 、 $(Cr_2Ta)C_2$ 、 $(Mo_2Sc)C_2$ 、 $(Mo_2Ti)C_2$ 、
 $(Mo_2Zr)C_2$ 、 $(Mo_2Hf)C_2$ 、 $(Mo_2V)C_2$ 、 $(Mo_2Nb)C_2$ 、
 $(Mo_2Ta)C_2$ 、 $(W_2Ti)C_2$ 、 $(W_2Zr)C_2$ 、 $(W_2Hf)C_2$ 、
 Ti_4N_3 、 V_4C_3 、 Nb_4C_3 、 Ta_4C_3 、 $(Ti, Nb)_4C_3$ 、 $(Nb, Zr)_4C_3$ 、
 $(Ti_2Nb_2)C_3$ 、 $(Ti_2Ta_2)C_3$ 、 $(V_2Ti_2)C_3$ 、
 $(V_2Nb_2)C_3$ 、 $(V_2Ta_2)C_3$ 、 $(Nb_2Ta_2)C_3$ 、 $(Cr_2Ti_2)C_3$ 、
 $(Cr_2V_2)C_3$ 、 $(Cr_2Nb_2)C_3$ 、 $(Cr_2Ta_2)C_3$ 、 $(Mo_2Ti_2)C_3$ 、
 $(Mo_2Zr_2)C_3$ 、 $(Mo_2Hf_2)C_3$ 、 $(Mo_2V_2)C_3$ 、 $(Mo_2Nb_2)C_3$ 、
 $(Mo_2Ta_2)C_3$ 、 $(W_2Ti_2)C_3$ 、 $(W_2Zr_2)C_3$ 、
 $(W_2Hf_2)C_3$ 、 $(Mo_{2.7}V_{1.3})C_3$ (上記式中、「2.7」および「1.3」は、それぞれ約2.7 (=8/3) および約1.3 (=4/3) を意味する。)

[0022] 代表的には、上記の式において、Mがチタンまたはバナジウムであり、Xが炭素原子または窒素原子であり得る。例えば、MAX相は、 Ti_3AlC_2 であり、層本体は、 Ti_3C_2 であり、MXeneは、 $Ti_3C_2T_s$ であり得る(換言すれば、MがTiであり、XがCであり、nが2であり、mが3である)。

[0023] なお、本開示において、MXeneは、前駆体のMAX相に由来するA原子を比較的少量、例えば元のA原子に対して10質量%以下で含んでもよい。A原子の残留量は、元のA原子に対して好ましくは8質量%以下、より好ましくは6質量%以下であり得る。しかしながら、A原子の残留量は、10質量%を超えていたとしても、2次元粒子の用途や使用条件によっては問題がない場合もあり得る。

[0024] 上記2次元粒子は、図1(a)に模式的に例示する1つの層のMXeneの粒子(以下、単に「MXene粒子」という)10a(単層MXene粒子)を含む集合物である。MXene粒子10aは、より詳細には、 M_mX_n

で表される層本体 ($M_m X_n$ 層) 1 aと、層本体 1 aの表面 (より詳細には、各層にて互いに対向する2つの表面の少なくとも一方) に存在する修飾または末端 T 3 a、5 aとを有するMXene層 7 aである。よって、MXene層 7 aは、「 $M_m X_n T_s$ 」とも表され、sは任意の数である。なお、図1 (a)において、N-メチルホルムアミドは図示していない。

[0025] 上記2次元粒子は、1つまたは複数の層を含み得る。複数の層のMXene粒子 (多層MXene粒子) として、図1 (b) に模式的に示す通り、2つの層のMXene粒子 10 bが挙げられるが、これらの例に限定されない。図1 (b) 中の、1 b、3 b、5 b、7 bは、前述の図1 (a) の1 a、3 a、5 a、7 aと同じである。多層MXene粒子の、隣接する2つのMXene層 (例えば7 aと7 b) は、必ずしも完全に離間していてもよく、部分的に接触していてもよい。上記MXene粒子 10 aは、上記多層MXene粒子 10 bが個々に分離されて1つの層で存在するものであり、分離されていない多層MXene粒子 10 bが残存し、上記単層MXene粒子 10 aと多層MXene粒子 10 bの混合物である場合がある。なお、図1 (b) において、N-メチルホルムアミドは図示していない。

[0026] 本実施形態を限定するものではないが、MXene粒子に含まれる各層 (上記のMXene層 7 a、7 bに相当する) の厚さは、例えば0.8 nm以上5 nm以下、特に0.8 nm以上3 nm以下である (主に、各層に含まれるM原子層の数により異なり得る)。含まれ得る多層MXene粒子の、個々の積層体について、層間距離 (または空隙寸法、図1 (b) 中に Δd にて示す) は、例えば0.8 nm以上10 nm以下、特に0.8 nm以上5 nm以下、より特に0.8 nm以上1.5 nm以下であり得る。層の総数は、2以上、20,000以下であり得る。

[0027] 一態様において、本実施形態における2次元粒子は、上記含み得る多層MXene粒子が、デラミネーション処理を経て得られた、層数の少ない2次元粒子を含むことが好ましい。上記「層数が少ない」とは、例えばMXene層の積層数が6層以下であることをいう。また、層数の少ない多層MXe

MXe_ne 粒子の積層方向の厚さは、15 nm以下であることが好ましく、さらに好ましくは10 nm以下である。以下、この「層数の少ない多層 MXe_ne 粒子」を「少層 MXe_ne 粒子」ということがある。また、単層 MXe_ne 粒子と少層 MXe_ne 粒子を併せて「単層・少層 MXe_ne 粒子」ということがある。単層・少層 MXe_ne 粒子を含むことで、得られる膜の導電率が高められ得る。

[0028] 本実施形態における2次元粒子は、好ましくは、単層 MXe_ne 粒子と少層 MXe_ne 粒子、すなわち単層・少層 MXe_ne 粒子を含む。本実施形態の2次元粒子は、厚さが15 nm以下である単層・少層 MXe_ne 粒子の割合は、90体積%以上であることが好ましく、より好ましくは95体積%以上である。

[0029] 一態様において、(2次元粒子の2次元面の長径の平均値) / (2次元粒子の厚さの平均値) の比率は、1.2以上、好ましくは1.5以上、より好ましくは2以上である。上記2次元粒子の2次元面の長径の平均値と、上記2次元粒子の厚さの平均値は、後述する方法で求めればよい。

[0030] (2次元粒子の2次元面の長径の平均値)

本実施形態の2次元粒子は、2次元面の長径の平均値が、1 μm 以上20 μm 以下である。以下、2次元面の長径の平均値を「平均フレークサイズ」ということがある。

[0031] 上記平均フレークサイズが大きいほど、膜の導電率は大きくなる。本実施形態の2次元粒子は、平均フレークサイズが1.0 μm 以上であり大きいため、この2次元粒子を用いて形成された膜、例えばこの2次元粒子を積層させて得られる膜は、2000 S/cm以上の導電率を達成できる。2次元面の長径の平均値は、好ましくは1.5 μm 以上、より好ましくは2.5 μm 以上である。 MXe_ne に超音波処理を施すことで MXe_ne のデラミネーション処理を行った場合、超音波処理により大部分の MXe_ne が長径で約数百 nmに小径化するため、超音波処理によりデラミネーションされた単層 MXe_ne で形成される膜は導電率が低いと考えられる。

- [0032] 2次元面の長径の平均値は、分散媒中の分散性の観点から、 $20\ \mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $15\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以下である。
- [0033] 上記2次元面の長径は、後記の実施例に示す通り、電子顕微鏡写真において、各MXene粒子を楕円形状に近似したときの長径をいい、上記2次元面の長径の平均値は、80粒子以上の上記長径の個数平均をいう。電子顕微鏡として、走査型電子顕微鏡（SEM）、透過型電子顕微鏡（TEM）写真を用いることができる。
- [0034] 本実施形態の2次元粒子の長径の平均値は、該2次元粒子を含む膜を溶媒に溶解させ、上記2次元粒子を該溶媒に分散させて測定してもよい。または、上記膜のSEM画像から測定してもよい。
- [0035] （2次元粒子の厚さの平均値）
本実施形態の2次元粒子の厚さの平均値は、 $1\ \text{nm}$ 以上 $15\ \text{nm}$ 以下であることが好ましい。上記厚さは、好ましくは $10\ \text{nm}$ 以下であり、より好ましくは $7\ \text{nm}$ 以下であり、さらに好ましくは $5\ \text{nm}$ 以下である。一方、単層MXene粒子の厚さを考慮すると、2次元粒子の厚さの下限は $1\ \text{nm}$ となり得る。
- [0036] 上記2次元粒子の厚さの平均値は、原子間力顕微鏡（AFM）写真または透過型電子顕微鏡（TEM）写真に基づく数平均寸法（例えば少なくとも40個の数平均）として求められる。
- [0037] 上記2次元粒子は、N-メチルホルムアミドを含む。N-メチルホルムアミドは、2次元粒子において、隣り合う2つの層の間に配置される。ここで、隣り合う2つの層は、その両方が、複数の層を有する単一の2次元粒子に含まれていてもよく、その一方が、1つまたは複数の層を有する2次元粒子に含まれ、他方が、1つまたは複数の層を有する他の2次元粒子に含まれていてもよい。例えば、N-メチルホルムアミドは、2次元粒子の表面に存在していてもよい。すなわち、N-メチルホルムアミドは、2次元粒子の最表面に位置する層の表面側に、該層と接触して存在していてもよい。この場合においても、N-メチルホルムアミドは、1つの2次元粒子の最表層および

他の2次元粒子の最表層の間で水素結合を形成し得ると考えられ、経時での導電率の低下の抑制、さらには高温高湿下においても経時での導電率の低下の抑制に寄与し得ると考えられる。

[0038] 特定の理論に限定して解釈されるべきではないが、N-メチルホルムアミドは、水素結合性基として、水素ドナーに該当する第2級アミノ基（-NH-）と、水素アクセプターに該当する酸素原子（O=）とを有しており、上記2次元粒子における層の修飾または終端Tと水素結合を形成しやすいと考えられる。そのため、N-メチルホルムアミドは、2次元粒子の層間に安定的に存在し得、層間への水の侵入が抑制され得ると同時に、多層構造が維持され得ると考えられる。

[0039] N-メチルホルムアミドが上記2次元粒子における層間に存在することは、X線回折測定（XRD）により、層間距離（ d_{002} ）を測定することによって確認できる。N-メチルホルムアミドが上記2次元粒子における層間に存在する場合、層間距離（ d_{002} ）は、例えば1.1 nm以上1.5 nm以下、さらに1.2 nm以上1.4 nm以下であり得る。一方、N-メチルホルムアミドを十分に含まない2次元粒子では、層間距離（ d_{002} ）は、例えば0.8 nm以上1.1 nm未満であり得、上記N-メチルホルムアミドを含む2次元粒子と区別され得る。

[0040] 上記2次元粒子（1）における、 d_{002} に対応するピークの半値幅は、 2θ として、例えば 0° 以上 0.5° 以下、好ましくは 0° 以上 0.3° 以下であり得、 0.1° 以上であってよい。2次元粒子（1）では、 d_{002} に対応するピークの半値幅が上記範囲にあり、層間距離が整っていると推察される。

[0041] 本実施形態の膜におけるN-メチルホルムアミドの含有量は、1モルの $M_m X_n$ に対して、0.104モル以上である。これにより、2次元粒子の層間への水の侵入が十分に抑制され得ると考えられる。本実施形態の膜におけるN-メチルホルムアミドの含有率は、1モルの $M_m X_n$ に対して、好ましくは0.104モル以上0.5モル以下、より好ましくは0.12モル以上0.3モル以下であり得る。

[0042] 本実施形態の膜におけるN-メチルホルムアミドの含有量は、熱重量分析(TG)により測定でき、例えば、150℃から450℃まで10℃/分または20℃/分で昇温した場合において、150℃における質量と、450℃における質量との差分をN-メチルホルムアミドの含有量としてよい。また、 $M_m X_n$ の物質量は、150℃以上に昇温する前の質量を $M_m X_n$ の質量と仮定して、 $M_m X_n$ の式量で除することにより算出できる。

[0043] (実施形態2：2次元粒子の製造方法)

以下、本開示の1つの実施形態における2次元粒子の製造方法について詳述するが、本開示はかかる実施形態に限定されるものではない。

[0044] 本実施形態の2次元粒子の製造方法は、

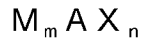
- (a) 所定の前駆体を準備すること、
- (b) エッチング液を用いて、上記前駆体から少なくとも一部のA原子を除去することにより、エッチング処理物を得ること、
- (c) 上記エッチング処理物を洗浄して、エッチング洗浄処理物を得ること、
- (d) 上記エッチング洗浄処理物と、インターカレーターとを混合して、インターカレーション処理物を得ること、および、
- (e) 上記インターカレーション処理物を攪拌して、上記インターカレーション処理物がデラミネートされた、デラミネーション処理物を得ること、を含み、
- (f) 上記デラミネーション処理物とN-メチルホルムアミドとを混合することにより、上記2次元粒子を含む混合物(スラリー)を調製し得る。
- (g) 上記デラミネーション処理物は、N-メチルホルムアミドと混合する前に、乾燥してもよい。

[0045] 以下、各工程について詳述する。

[0046] ・工程(a)

まず、所定の前駆体を準備する。本実施形態において使用可能な所定の前駆体は、 $M X e n e$ の前駆体であるMAX相であり、

以下の式：



(式中、Mは、少なくとも1種の第3、4、5、6、7族金属であって、Tiを少なくとも含み、

Xは、炭素原子、窒素原子またはそれらの組み合わせであり、

Aは、少なくとも1種の第12、13、14、15、16族元素であり、

、

nは、1以上4以下であり、

mは、nより大きく、5以下である)

で表される。

[0047] 上記M、X、nおよびmは、上記で説明した通りである。

[0048] Aは、少なくとも1種の第12、13、14、15、16族元素であり、通常はA族元素、代表的にはIIIA族およびIVA族であり、より詳細にはAl、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、P、As、SおよびCdからなる群より選択される少なくとも1種を含み得、好ましくはAlである。

[0049] MAX相は、 $M_m X_n$ で表される2つの層（各XがMの八面体アレイ内に位置する結晶格子を有し得る）の間に、A原子により構成される層が位置した結晶構造を有する。MAX相は、代表的に $m = n + 1$ の場合、 $n + 1$ 層のM原子の層の各間にX原子の層が1層ずつ配置され（これらを合わせて「 $M_m X_n$ 層」とも称する）、 $n + 1$ 番目のM原子の層の次の層としてA原子の層（「A原子層」）が配置された繰り返し単位を有するが、これに限定されない。

[0050] 上記MAX相は、既知の方法で製造することができる。例えばTiC粉末、Ti粉末およびAl粉末を、ボールミルで混合し、得られた混合粉末をAr雰囲気下で焼成し、焼成体（ブロック状のMAX相）を得る。その後、得られた焼成体をエンドミルで粉砕して次工程用の粉末状MAX相を得ることができる。

[0051] ・工程（b）

工程（b）では、エッチング液を用いて、上記前駆体の $M_m A X_n$ からA原

子の少なくとも一部をエッチングにより除去する、エッチング処理を行う。

これにより、前駆体における $M_m X_n$ で表される層は維持されたまま、A原子により構成される層の少なくとも一部が除去された処理物が得られる。

[0052] 上記エッチング液は、HF、HCl、HBr、HI、硫酸、リン酸、硝酸等の酸を含み得、代表的には、F原子を含むエッチング液を用いることができる。かかるエッチング液としては、LiFと塩酸との混合液；フッ酸と塩酸との混合液；フッ酸を含む混合液等が挙げられ、これらの混合液は、リン酸等を更に含んでもよい。上記エッチング液は、代表的には、水溶液であり得る。

[0053] 上記エッチング液を用いたエッチングの操作およびその他の条件としては、従来実施されている条件を採用できる。

[0054] ・工程(c)

工程(c)では、エッチング処理により得られたエッチング処理物を洗浄して、エッチング洗浄処理物を得る。洗浄を行うことによって、エッチング処理で用いた酸等を十分に除去できる。

[0055] 洗浄は、洗浄液を用いて実施され得、代表的には、エッチング処理物と洗浄液とを混合することにより実施され得る。かかる洗浄液は、代表的には水を含み、純水が好ましい。一方、純水に加えて少量の塩酸等をさらに含んでもよい。エッチング処理物と混合する洗浄液の量やエッチング処理物と洗浄液との混合方法は特に限定されない。例えば、かかる混合方法としては、エッチング処理物と洗浄液とを共存させ、攪拌、遠心分離等を行うことが挙げられる。攪拌方法として、ハンドシェイク、オートマチックシェイカー、シェアミキサー、ポットミルなどを用いた攪拌方法が挙げられる。攪拌速度、攪拌時間等の攪拌の程度は、処理対象となるエッチング処理物の量や濃度等に応じて調整すればよい。上記洗浄液での洗浄は1回以上行えばよく、洗浄での洗浄を複数回行うことが好ましい。例えば具体的に、上記洗浄液での洗浄は、工程(i)（処理物または下記(iii)で得られた残りの沈殿物に）洗浄液を加えて攪拌、工程(ii)攪拌物を遠心分離する、工程(iii)遠心

分離後に上澄み液を廃棄する、を順次行うことにより実施してよく、工程 (i) ~ (iii) を2回以上、例えば15回以下の範囲内で繰り返して行うことが挙げられる。

[0056] ・工程 (d)

工程 (d) では、インターカレーターを用いて、インターカレーション処理を行って、インターカレーション処理物を得る。

[0057] 上記インターカレーターとしては、金属カチオンを含む金属化合物、有機化合物および有機塩が挙げられる。

[0058] 上記金属カチオンは、上記2次元粒子に含まれる金属カチオンと同じであり得る。

[0059] 上記金属化合物として、上記金属カチオンと陰イオンとが結合したイオン性化合物が挙げられる。例えば上記金属カチオンの、ヨウ化物、リン酸塩、硫酸塩を含む硫化物塩、硝酸塩、酢酸塩、カルボン酸塩が挙げられる。上記金属カチオンとして、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属カチオンが好ましく、リチウムイオンがより好ましい。金属化合物として、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンを含む金属化合物が好ましく、リチウムイオンを含む金属化合物がより好ましく、リチウムイオンのイオン性化合物がさらに好ましく、リチウムイオンのヨウ化物、リン酸塩、硫化物塩のうちの1以上が特に好ましい。金属イオンとしてリチウムイオンを用いれば、リチウムイオンに水和している水が最も負の誘電率を有するため、単層化しやすくなると考えられる。

[0060] インターカレーターとして金属カチオンを含む金属化合物を用いると、エッチング洗浄処理物に対して金属カチオンがインターカレートされ得る。これにより、上記金属カチオンが2つの隣り合う $M_m X_n$ 層の間にインターカレートされた、インターカレーション処理物が得られる。

[0061] 上記有機化合物は、水に溶解または混和しうる。上記有機化合物の水への溶解度は、25℃において、5g/100g H_2O 以上であり、より好ましくは10g/100g H_2O 以上である。なお、本明細書において、水に混和す

る場合の溶解度は、無限大として扱う。

- [0062] 上記有機化合物は、極性の高い化合物であることが好ましい。本明細書において、極性が高い化合物とは、明確な電荷分離を呈する化合物のみならず、親水性が高い化合物も含む概念とする。化合物の極性は、溶解パラメータを指標として評価できる。上記有機化合物のHildebrand溶解パラメータ (Hildebrand solubility parameters、「SP値」ともいう) は、 $19.0 \text{ MPa}^{1/2}$ 以上である。有機化合物のSP値は、水のSP値以下であることが好ましく、 $47.8 \text{ MPa}^{1/2}$ 以下である。SP値は、化合物の極性の指標となる値であり、SP値が大きいほど極性が高く、また、SP値の近い化合物同士は相溶しやすい傾向がある。
- [0063] 上記有機化合物の沸点は、例えば、 285°C 以下、好ましくは 240°C 以下、さらに好ましくは 200°C 以下であり、例えば 50°C 以上である。
- [0064] 上記有機化合物の分子量は、例えば500以下、好ましくは300以下、より好ましくは200以下であり、例えば30以上である。
- [0065] 上記有機化合物としては、例えば、カルボニル基、エステル基、アミド基、ホルムアミド基、カルバモイル基、カーボネート基、アルデヒド基、エーテル基、スルホニル基、スルフィニル基、ヒドロキシル基、シアノ基およびニトロ基のうちの1以上を有する有機化合物が挙げられる。有機化合物としては、具体的に、メタノール (MeOH)、エタノール (EtOH)、2-プロパノール等のアルコール；スルホラン等のスルホン化合物；ジメチルスルホキシド (DMSO) 等のスルホキシド；炭酸プロピレン (PC) 等の炭酸；N-メチルホルムアミド (NMF)、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン (NMP)、ジメチルアセトアミド (DMAc) 等のアミド；アセトン、メチルエチルケトン (MEK) 等のケトン；テトラヒドロフラン (THF) 等が挙げられる。
- [0066] インターカレーターとして有機化合物を用いると、エッチング洗浄処理物に対して有機化合物がインターカレートされる。これにより、上記有機化合物が2つの隣り合う $M_m X_n$ 層の間にインターカレートされた、インターカレ

ーション処理物が得られる。

[0067] 上記有機塩としては、有機カチオンとアニオンとを含む有機塩が挙げられる。上記有機カチオンとしては、例えば、アンモニウムカチオンが挙げられ、上記アニオンとしては、例えば、水酸化物イオン、塩化物イオンが挙げられる。上記有機塩としては、例えば、アンモニウム塩が挙げられる。上記有機塩としては、具体的に、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAOH）、水酸化テトラエチルアンモニウム（TEAOH）、テトラブチルアンモニウムクロリド等が挙げられる。

[0068] インターカレーターとして有機塩を用いると、エッチング洗浄処理物に対して、有機塩を構成する有機カチオンがインターカレートされ得る。これにより、上記有機カチオンが2つの隣り合う $M_m X_n$ 層の間にインターカレートされた、インターカレーション処理物が得られる。

[0069] かかるインターカレーション処理は、分散媒体中で行ってもよい。インターカレーション処理の具体的な方法は特に限定されず、例えば、エッチング洗浄処理物と金属化合物とを混合し、攪拌を行ってもよいし、静置してもよい。例えば室温で攪拌することが挙げられる。上記攪拌の方法は、例えば、スターラー等の攪拌子を用いる方法、攪拌翼を用いる方法、ミキサーを用いる方法、および遠心装置を用いる方法等が挙げられ、攪拌時間は、単層・少層 $M X e n e$ 粒子の製造規模に応じて設定することができ、例えば12～24時間の間で設定できる。

[0070] インターカレーション処理は、分散媒体の存在下で実施してよい。分散媒体としては、例えば、水；N-メチルピロリドン、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、メタノール、エタノール、ジメチルスルホキシド、エチレングリコール、酢酸等の有機系媒体等が挙げられる。

[0071] 分散媒体とエッチング洗浄処理物と金属化合物の混合順序は特に限定されないが、一態様において、分散媒体とエッチング洗浄処理物とを混合した後、金属化合物を混合してもよい。代表的には、エッチング処理を行った後のエッチング液を分散媒体としてよい。

[0072] インターカレーション処理は、代表的には、エッチング洗浄処理物に対して実施され得るが、別の態様において、上記前駆体に対し、エッチング処理と同時に実施されてもよい。具体的には、かかるエッチングおよびインターカレーション処理は、前駆体と、エッチング液と、金属カチオンを含む金属化合物とを混合して、上記前駆体から少なくとも一部のA原子を除去するとともに、A原子が除去された前駆体に、金属カチオンをインターカレートすることにより、インターカレーション処理物を得ることを含む。これにより、前駆体（MAX）からA原子の少なくとも一部が除去されるとともに、前駆体における M_mX_n 層が残留し、隣り合う複数の M_mX_n 層の間に、金属カチオンがインターカレートされたインターカレーション処理物が得られる。

[0073] 上記エッチングおよびインターカレーション処理において用いられるエッチング液および金属化合物としては、それぞれ、工程（b）において用いられるエッチング液および上記金属化合物と同様のものを用いることができる。

[0074] ・工程（e）

工程（e）では、上記インターカレーション処理物を攪拌して、上記インターカレーション処理物をデラミネートするデラミネーション処理を行い、デラミネーション処理物を得る。かかる攪拌により、インターカレーション処理物にせん断応力が加えられ、隣り合う2つの M_mX_n 層の間の少なくとも一部が剥離され得、MXene粒子が単層・少層化され得る。

[0075] デラミネーション処理の条件は特に限定されず、既知の方法で行うことができる。例えば、インターカレーション処理物に対してせん断応力を加える方法として、分散媒体中に、インターカレーション処理物を分散させて、攪拌する方法が挙げられる。攪拌方法としては、機械式振とう器、ボルテックスミキサー、ホモジナイザー、超音波処理、ハンドシェイク、オートマチックシェイカーなどを用いた攪拌が挙げられる。攪拌速度、攪拌時間等の攪拌の程度は、処理対象となる処理物の量や濃度等に応じて調整すればよい。例えば、上記インターカレーション後のスラリーを、遠心分離して上澄み液を

廃棄した後に、残りの沈殿物に純水を添加し、例えばハンドシェイクまたはオートマチックシェイカーによる攪拌を行って層分離（デラミネーション）を行うことが挙げられる。未剥離物の除去は、遠心分離して上澄みを廃棄後、残りの沈殿物を水で洗浄する工程が挙げられる。例えば、(i) 上澄み廃棄後の残りの沈殿物に、純水を追加して攪拌、(ii) 遠心分離し、(iii) 上澄み液を回収する。この (i) ~ (iii) の操作を、1 回以上、好ましくは2 回以上、10 回以下繰り返して、デラミネーション処理物として、単層・少層 MXene 粒子を含む上澄み液を得ることが挙げられる。または、この上澄み液を遠心分離して、遠心分離後の上澄み液を廃棄し、デラミネーション処理物として単層・少層 MXene 粒子を含むクレイを得てもよい。

[0076] 上記デラミネーション処理物は、次の工程に供される前に、さらに洗浄してもよい。

[0077] 一態様において、上記洗浄は、洗浄液を用いて実施され得、代表的には、デラミネーション処理物と洗浄液とを混合することにより実施され得る。別の態様において、上記洗浄は、上記デラミネーション処理物を酸処理した後、かかる酸処理物と、洗浄液とを混合することにより実施され得る。かかる酸処理に用いられる酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、過塩素酸、ヨウ化水素酸、臭化水素酸、フッ酸等の無機酸；酢酸、クエン酸、シュウ酸、安息香酸、ソルビン酸等の有機酸を適宜使用してよく、酸溶液における酸の濃度は、デラミネーション処理物に応じ適宜調整いることができる。また、上記洗浄液での洗浄は、工程 (i)（処理物または下記 (iii) で得られた残りの沈殿物に）洗浄液を加えて攪拌、工程 (ii) 攪拌物を遠心分離する、工程 (iii) 遠心分離後に上澄み液を廃棄する、を順次行うことにより実施してよく、工程 (i) ~ (iii) を2 回以上、例えば15 回以下の範囲内で繰り返して行うことが挙げられる。上記攪拌は、ハンドシェイク、オートマチックシェイカー、シェアミキサー、ポットミルなどを用いて実施され得る。酸処理は、1 回以上行えばよく、必要に応じ、フレッシュな酸溶液（酸処理に使用していない酸溶液）と混合して攪拌する操作を2 回以上、例えば10 回以

下の範囲内で行ってよい。上記洗浄液としては、工程（c）における洗浄液と同様のものを用いることができ、例えば具体的に、洗浄液としては、水を用いてよく、純水が好ましい。上記混合は、工程（c）における混合方法と同様の方法により実施され得、例えば具体的に、攪拌、遠心分離等を行うことが挙げられる。攪拌方法として、ハンドシェイク、オートマチックシェイカー、シェアミキサー、ポットミルなどを用いた攪拌方法が挙げられる。

[0078] ・工程（f）

工程（f）では、上記デラミネーション処理物とN-メチルホルムアミドとを混合する。これにより、N-メチルホルムアミドが上記層間に挿入され得る。工程（f）において、デラミネーション処理物とN-メチルホルムアミドとの混合は、デラミネーション処理物とN-メチルホルムアミドが完全分離した状態から、デラミネーション処理物中にN-メチルホルムアミドが存在し得る状態まで混ざり合うことを意味する。例えば、上記デラミネーション処理物とN-メチルホルムアミドとの混合は、未乾燥のデラミネーション処理物とN-メチルホルムアミドとを攪拌すること、および、乾燥後のデラミネーション処理物にN-メチルホルムアミドを浸透させること、を含み得る。

[0079] デラミネーション処理物とN-メチルホルムアミドとを混合する方法は特に限定されず、既知の方法で行うことができる。例えば、N-メチルホルムアミドとデラミネーション処理物を攪拌して、分散する方法が挙げられる。攪拌方法としては、機械式振とう器、ボルテックスミキサー、ホモジナイザー、超音波処理、ハンドシェイク、オートマチックシェイカーなどを用いた攪拌が挙げられる。攪拌速度、攪拌時間等の攪拌の程度は、処理対象となる処理物の量や濃度等に応じて調整すればよい。また、上記混合方法として、デラミネーション処理物の乾燥物にN-メチルホルムアミドを浸透させることが挙げられる。かかる浸透は、例えば、N-メチルホルムアミドに上記デラミネーション処理物の乾燥物を浸漬することにより実施され得る。一態様において、デラミネーション処理物とN-メチルホルムアミドとを含む混合

物における、デラミネーション処理物の含有率は、例えば0.5質量%以上10質量%以下、さらに1質量%以上5質量%以下であり得る。

[0080] 上記デラミネーション処理物とN-メチルホルムアミドとを混合する際、他の分散媒が共存していてもよい。他の分散媒としては、例えば具体的に、水が挙げられる。N-メチルホルムアミドと他の分散媒とは、N-メチルホルムアミドと他の分散媒との体積比（N-メチルホルムアミド／他の分散媒）が、例えば50／50以上、好ましくは55／45以上となるように混合してよい。

[0081] ・工程（g）

工程（g）では、上記デラミネーション処理物を、工程（f）に供する前に乾燥してもよい。これにより、デラミネーション処理物に含まれる水分が除去され得る。以下では、上記デラミネーション処理物を乾燥処理して得られた材料を乾燥処理物ともいう。

[0082] 乾燥方法は、自然乾燥（代表的には常温常圧下にて、空気雰囲気中に配置する）や空気乾燥（空気を吹き付ける）などのマイルドな条件で行っても、温風乾燥（加熱した空気を吹き付ける）、加熱乾燥、真空乾燥および／または凍結乾燥などの比較的アクティブな条件で行ってもよい。工程（g）では、デラミネーション処理物に含まれる水をできるだけ除去することが好ましく、この観点から、アクティブな条件で乾燥することが好ましい。また、工程（g）では、高温に加熱することなく水を除去することが好ましい。例えば、工程（g）における乾燥温度は、好ましくは190℃以下、より好ましくは150℃以下、さらに140℃以下、特に120℃以下であってもよい。一態様において、20℃未満、さらに10℃以下であってもよい。この観点から、乾燥方法としては、真空乾燥および／または凍結乾燥が好ましく、凍結乾燥がさらに好ましい。

[0083] 本工程における乾燥では、デラミネーション処理物から分散媒が除去され得、代表的には膜状の乾燥物が得られる。

[0084] 工程（g）を含む場合、上記2次元粒子の製造方法は、例えば、

- (a) 所定の前駆体を準備すること、
- (b) エッチング液を用いて、上記前駆体から少なくとも一部のA原子を除去することにより、エッチング処理物を得ること、
- (c) 上記エッチング処理物を洗浄して、エッチング洗浄処理物を得ること、
- (d) 上記エッチング洗浄処理物と、インターカレーターとを混合して、インターカレーション処理物を得ること、および、
- (e) 上記インターカレーション処理物を攪拌して、上記インターカレーション処理物がデラミネートされた、デラミネーション処理物を得ること、
- (g) 上記デラミネーション処理物を乾燥して、乾燥物を得ること、および、
- (f 1) 上記デラミネーション処理物の乾燥物にN-メチルホルムアミドを浸透させること、を含み得る。

[0085] かかる態様において、デラミネーション処理物の乾燥物にN-メチルホルムアミドを浸透させる際の、デラミネーション処理物の乾燥物の量は、N-メチルホルムアミド100質量部に対して、例えば0.5質量部以上10質量部以下、さらに1質量部以上5質量部以下であり得る。

[0086] 一態様において、本実施形態の膜における2次元粒子の含有率は、好ましくは70体積%以上100体積%以下、より好ましくは90体積%以上100体積%以下、さらに好ましくは95体積%以上100体積%以下であってよい。

[0087] 一態様において、本実施形態の膜は、2次元粒子に加えて、樹脂をさらに含んでいてもよい。かかる樹脂としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリ乳酸、ポリビニルアルコール等が挙げられる。

また、上記膜は、その他の添加剤をさらに含んでいてもよい。

[0088] 本実施形態における膜の製造方法は、上記2次元粒子を用いて膜を形成す

ることを含み、一態様において、

- (a) 所定の前駆体を準備すること、
- (b) エッチング液を用いて、上記前駆体から少なくとも一部のA原子を除去することにより、エッチング処理物を得ること、
- (c) 上記エッチング処理物を洗浄して、エッチング洗浄処理物を得ること、
- (d) 上記エッチング洗浄処理物と、金属カチオンを含む金属化合物とを混合して、上記エッチング洗浄処理物に上記金属カチオンがインターカレートされた、インターカレーション処理物を得ること、
- (e) 上記インターカレーション処理物を攪拌して、上記インターカレーション処理物がデラミネートされた、デラミネーション処理物を得ること、
- (f) 上記デラミネーション処理物とN-メチルホルムアミドとを混合して、混合液を得ること、および、
- (h) 上記混合液を用いて前駆体膜を形成すること、
- (i) 上記前駆体膜を常圧下で乾燥させて、膜を形成すること、を含む。

[0089] 別の態様において、本実施形態における膜の製造方法は、

- (a) 所定の前駆体を準備すること、
- (b) エッチング液を用いて、上記前駆体から少なくとも一部のA原子を除去することにより、エッチング処理物を得ること、
- (c) 上記エッチング処理物を洗浄して、エッチング洗浄処理物を得ること、
- (d) 上記エッチング洗浄処理物と、金属カチオンを含む金属化合物とを混合して、上記エッチング洗浄処理物に上記金属カチオンがインターカレートされた、インターカレーション処理物を得ること、
- (e) 上記インターカレーション処理物を攪拌して、上記インターカレーション処理物がデラミネートされた、デラミネーション処理物を得ること、
- (g) 上記デラミネーション処理物を乾燥して、乾燥物を得ること、
- (f 1) 上記デラミネーション処理物の乾燥物にN-メチルホルムアミド

を浸透させて、前駆体膜を形成すること、および、

(i) 上記前駆体膜を常圧下で乾燥させて、膜を形成すること、を含み得る。

[0090] 上記工程 (f) における混合液は、上記デラミネーション処理物および／または乾燥処理物と N-メチルホルムアミドとを含み、必要に応じ、上記樹脂をさらに含んでよい。上記前駆体膜の形成は、例えば、上記混合液を吸引ろ過すること、または、上記混合液を塗工し、常圧下で乾燥させることを 1 回または 2 回以上行うことにより実施され得る。

[0091] 上記混合液を塗工する方法としては、例えば、スプレーにより塗工する方法が挙げられる。上記スプレーの方法は、例えば、エアレススプレー法またはエアースプレー法であってよく、具体的には、1 流体ノズル、2 流体ノズル、エアブラシ等のノズルを用いてスプレーする方法が挙げられる。

[0092] 上記混合液には、N-メチルホルムアミド以外の分散媒が含まれていてもよい。他の分散媒としては、例えば具体的に、水が挙げられる。N-メチルホルムアミドと他の分散媒とは、N-メチルホルムアミドと他の分散媒との体積比 (N-メチルホルムアミド／他の分散媒) が、例えば 50／50 以上、好ましくは 55／45 以上となるように混合してよい。

[0093] 一態様において、上記前駆体膜の乾燥は、常圧下で実施され得る。前駆体膜は、2次元粒子と、N-メチルホルムアミドおよび必要に応じて用いられる他の分散媒を含み、前駆体膜の乾燥により、前駆体膜に含まれる N-メチルホルムアミドおよび含まれ得る他の分散媒の少なくとも一部が除去されて、膜を得ることができる。上記常圧下での実施とは、減圧処理や加圧処理を行わない条件下での実施のことである。一態様において、常圧は、絶対圧として、900 hPa 以上 1, 200 hPa 以下であり得、さらに、絶対圧として、950 hPa 以上 1, 160 hPa 以下であり得る。また、乾燥温度は、例えば 190℃ 以下であってよく、好ましくは 150℃ 以下、より好ましくは 140℃ 以下、さらに好ましくは 120℃ 以下、いっそう好ましくは 110℃ 以下であり、例えば 80℃ 以上、好ましくは 90℃ 以上である。乾

燥時間は、例えば30分以上10時間以下、好ましくは1時間以上5時間以下である。かかる条件で分散媒を乾燥することにより、2次元粒子の層間にN-メチルホルムアミドが存在する膜を製造することが容易になり得る。

[0094] 本実施形態の膜を用いた用途として、電極が挙げられる。かかる電極は、上記膜を含むものであればよく、具体的な形態まで限定されない。電極は、固体状態のものから、フレキシブル性のある軟質状態のものまで挙げられる。

[0095] 本実施形態の電極において、上記膜は、測定対象物と直接接するように外気にさらされていてもよいし、基材および／または保護膜等で覆われていてもよい。

[0096] 本実施形態の電極が基材を有する場合、上記膜と基材は直接接触していてもよい。基材の材質は、特に限定されず、例えば、セラミック、ガラス等の無機材料であってよく、有機材料であってよい。かかる有機材料として、例えば、フレキシブル有機材料が挙げられ、具体的には熱可塑性ポリウレタンエラストマー（TPU）、PETフィルム、ポリイミドフィルム等が挙げられる。また、基材の材質は、紙、布等の繊維材料（例えば、シート状繊維材料）であってよい。

[0097] 上記保護層は、上記膜の少なくとも一部又は全部を覆う層であり得、好ましくは、上記膜の少なくとも一部を覆う層であり得る。上記保護層は、有機材料であり得、具体的には、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリ乳酸、ポリビニルアルコール等の樹脂であり得る。

[0098] 上記電極は、任意の適切な用途に利用され得る。例えば、電気化学測定をする際の対極や参照極、電気化学キャパシタ用電極、電池用電極、生体電極、センサ用電極、アンテナ用電極などが挙げられる。電磁シールド（EMIシールド）等、高い導電率を維持すること（初期導電率の低下を低減し、酸化を防止すること）が要求されるような用途にも利用され得る。以下、これ

らの用途の詳細について説明する。

- [0099] 電極は、特に限定されないが、例えばキャパシタ用電極、バッテリー用電極、生体信号センシング電極、センサ用電極、アンテナ用電極などであり得る。上記膜を使用することにより、より小さい容積（装置占有体積）でも、大容量のキャパシタおよびバッテリー、低インピーダンスの生体信号センシング電極、高感度のセンサおよびアンテナを得ることができる。
- [0100] キャパシタは、電気化学キャパシタであり得る。電気化学キャパシタは、電極（電極活物質）と電解液中のイオン（電解質イオン）との間での物理化学反応に起因して発現する容量を利用したキャパシタであり、電気エネルギーを蓄えるデバイス（蓄電デバイス）として使用可能である。バッテリーは、繰り返し充放電可能な化学電池であり得る。バッテリーは、例えばリチウムイオンバッテリー、マグネシウムイオンバッテリー、リチウム硫黄バッテリー、ナトリウムイオンバッテリーなどであり得るが、これらに限定されない。
- [0101] 生体信号センシング電極は、生体信号を取得するための電極である。生体信号センシング電極は、例えばEEG（脳波）、ECG（心電図）、EMG（筋電図）、EIT（電気インピーダンストモグラフィ）を測定するための電極であり得るが、これらに限定されない。
- [0102] センサ用電極は、目的の物質、状態、異常等を検知するための電極である。センサは、例えばガスセンサ、バイオセンサ（生体起源の分子認識機構を利用した化学センサ）などであり得るが、これらに限定されない。
- [0103] アンテナ用電極は、空間に電磁波を放射する、および／または、空間中の電磁波を受信するための電極である。アンテナ用電極が構成するアンテナは、携帯電話を始めとするモバイルコミュニケーション用のアンテナ（いわゆる3G、4G、5G用のアンテナ）や、RFID用のアンテナ、あるいはNFC（Near Field Communication）用のアンテナなど特に限定されない。
- [0104] 以上、本開示の1つの実施形態における膜および2次元粒子について詳述したが、種々の改変が可能である。なお、本開示の膜および2次元粒子は、上述の実施形態における製造方法とは異なる方法によって製造されてもよく

、また、本開示の膜および2次元粒子の製造方法は、上述の実施形態における膜および2次元粒子を提供するもののみ限定されないことに留意されたい。

実施例

[0105] 以下の実施例により本開示を更に具体的に説明するが、本開示はこれらに限定されない。

[0106] [実施例1]

[2次元粒子の作製]

実施例1では、以下に詳述する、(1)前駆体(MAX)の準備、(2)前駆体のエッチング、(3)洗浄、(4)インターカレーション、(5)デラミネーションおよび洗浄、(6)乾燥、(7)N-メチルホルムアミドとの混合を順に実施して、2次元粒子を作製した。

[0107] (1)前駆体(MAX)の準備

TiC粉末、Ti粉末およびAl粉末(いずれも株式会社高純度化学研究所製)を2:1:1のモル比で、ジルコニアボールを入れたボールミルに投入して24時間混合した。得られた混合粉末をAr雰囲気下にて1350℃で2時間焼成した。これにより得られた焼成体(ブロック)をエンドミルで最大寸法40μm以下まで粉碎した。これにより、MAX粒子としてTi₃AlC₂粒子を得た。

[0108] (2)前駆体のエッチング(ACID法)

上記方法で調製したTi₃AlC₂粒子(粉末)を用い、下記エッチング条件でエッチングを行って、Ti₃AlC₂粉末に由来する固体成分を含む固液混合物(スラリー)を得た。

(エッチング条件)

・前駆体: Ti₃AlC₂ (目開き45μmふるい通し)

・エッチング液組成: 49%HF 6mL

H₂O 18mL

HCl (12M) 36mL

- ・前駆体投入量：3.0 g
- ・エッチング容器：100 mL アイボーイ
- ・エッチング温度：35 °C
- ・エッチング時間：24 h
- ・スターラー回転数：400 rpm

[0109] (3) 洗浄

上記スラリーを2分割して、50 mL 遠沈管2本にそれぞれ挿入し、遠心分離機を用いて3500 Gの条件で遠心分離を行った後、上澄み液を廃棄した。各遠沈管中の残りの沈殿物に純水40 mLを追加し、再度3500 Gで遠心分離を行って上澄み液を分離除去する操作を11回繰り返した。最終遠心分離後に、上澄み液を廃棄し、 $Ti_3C_2T_x$ -水分媒体クレイを得た。

[0110] (4) インターカレーション

上記 $Ti_3C_2T_x$ と水分媒体とのクレイに対し、下記条件の通り、Li含有化合物としてLiClを用い、20 °C以上25 °C以下で12時間攪拌して、Liインターカレーションを行った。

(Liのインターカレーションの条件)

- ・ $Ti_3C_2T_x$ -水分媒体クレイ (洗浄後MXene) : 固形分0.75 g
- ・LiCl : 0.75 g
- ・純水 : 37.2 g
- ・インターカレーション容器 : 100 mL アイボーイ
- ・温度 : 20 °C以上25 °C以下 (室温)
- ・時間 : 10 h
- ・スターラー回転数 : 800 rpm

[0111] (5) デラミネーションおよび洗浄

上記 $Ti_3C_2T_x$ -水分媒体クレイに (i) 純水40 mLを追加してからシェーカーで15分間攪拌後に、(ii) 3,500 Gで遠心分離し、(iii) 上澄み液を単層MXene含有液として回収した。この(i) ~ (iii)の操作を、合計4回繰り返して、単層MXene含有上澄み液を得た。さらに、こ

の上澄み液を、遠心分離機を用いて4, 300 G、2時間の条件で遠心分離を行った後、上澄み液を廃棄し、デラミネーション処理物を含むクレイを得た。

[0112] (6) 乾燥

上記デラミネーション処理物を含むクレイを、16時間凍結させたのち、凍結乾燥を20時間実施して、乾燥処理物を得た。凍結および凍結乾燥の際の凍結温度は -35°C 以下とし、凍結乾燥の際の圧力は30 Pa以下とした。

[0113] (7) N-メチルホルムアミドとの混合

上記乾燥処理物とN-メチルホルムアミドとを、混合後の混合物における上記乾燥処理物の含有率が1.5質量%となるように混合した。次いで、この混合物を、超音波洗浄機（アズワン社製、AS482）を用いて15分間分散させて、2次元粒子を含むスラリーを得た。

[0114] [膜の作製]

25 mLのシリンジに上記スラリーを入れ、このシリンジをスプレーコーターにセットした。次いで、3 cm角のガラス基板（SCHOTT社製、テンパックス）を酸素プラズマで洗浄し、スプレーコーターの吸引付きステージにセットした。上記洗浄した面に上記スラリーを塗布し、熱風で乾燥することを20回繰り返して、スプレー膜を作製した。

(スプレーコートの場合)

- ・霧化圧力：0.5 MPa
- ・ノズル先端と基板の距離：15 cm
- ・送液量：5 mL / s
- ・掃引速度：150 mm / s
- ・ステージヒーター：100～150 $^{\circ}\text{C}$

[0115] 常圧オープンを用い、100 $^{\circ}\text{C}$ で2時間、上記スプレー膜を乾燥させて、膜を作製した。

[0116] (N-メチルホルムアミド含有量の測定)

不活性ガス雰囲気（Heガス雰囲気）において、熱重量分析装置（NETZSCH製）を用い、室温から100℃まで、昇温速度20℃/分で昇温し、100℃にて10分間保持した後、100℃から150℃まで、昇温速度20℃/分で昇温させた。その後、150℃から450℃まで、昇温速度20℃/分で昇温して、膜の熱重量分析を実施した。150℃における膜の質量と450℃における膜の質量との差分をN-メチルホルムアミドの含有量とし、450℃における膜の質量をTi₃C₂の質量として、1モルのTi₃C₂に対するN-メチルホルムアミドの含有量（モル）を算出した。

[0117]（層間距離（d₀₀₂）の測定）

以下の通り、層間距離（d₀₀₂）の測定を行った。

（a）上記ガラス基板上に作製した膜を2cm角に切り出し、X線回折装置（株式会社リガク製、SmartLab3およびSmartLabStudio IIソフトウェア）を用いてXRD測定（特性X線：CuKα 1.541 Å）して、θ軸方向スキャンのXRDプロファイルを2θ=2度～50度の範囲にて得た。ステップは0.02度とし、スキャン速度は5度/分とした。

（b）2θ=7度付近に、MXene（Ti₃C₂T_s）の（002）面に対応するピークが出現するので、ブラッグの式（2dsinθ=nλ）に、該ピークのθ、n=1、λ=1.541 Å（CuKα線の波長）を適用して、（002）面の面間隔d₀₀₂値を、層間距離として求めた。

層間距離は、13.2 Åであり、N-メチルホルムアミドを用いずに作製された比較例4の膜における層間距離（10.9 Å）より広く、実施例1の膜に含まれる2次元粒子では、層間にN-メチルホルムアミドが存在していることが確認された。

[0118]（導電率の測定）

得られた膜の導電率を求めた。導電率は、1サンプルにつき3箇所、抵抗率（Ω）および厚さ（μm）を測定して、これら測定値から導電率（S/cm）を算出し、これにより得られた3つの導電率の平均値を採用した。抵

抗率測定には、低抵抗導電率計（株式会社三菱ケミカルアナリティック製、ロレスタAX MCP-T370）を用いて膜の表面抵抗を4端子法にて測定した。厚さ測定には、触針式表面形状測定装置（株式会社ブルカージャパン製、DEKTAK8）を用いた。後述する導電率変化の測定開始直前の厚さを膜厚とした。そして、得られた表面抵抗と膜の膜厚から体積抵抗率を求め、その値の逆数を取ることで導電率を求め E_0 とした。

[0119]（導電率変化の測定）

相対湿度85%、温度60℃の恒温恒湿槽内に膜を設置した。1日間静置後、導電率を測定し、 E とした。 E を E_0 で除することで、導電率維持率とした。

[0120] [実施例2]

〔2次元粒子の作製〕

（1）前駆体（MAX）の準備、（2）前駆体のエッチング、（3）洗浄、（4）インターカレーション、（5）デラミネーションおよび洗浄を実施例1と同様に行ってデラミネーション処理物を得た後、下記（7）の工程を実施して、2次元粒子を作製した。

[0121]（7）N-メチルホルムアミドとの混合

N-メチルホルムアミド55体積部と水45体積部とを混合して混合分散媒とし、デラミネーション処理物と混合分散媒とを、混合後の混合物におけるデラミネーション処理物の含有率が1.5質量%となるように混合した。その後、この混合物を、超音波洗浄機（アズワン社製、AS482）を用いて15分間分散させて、2次元粒子を含むスラリーを得た。

[0122]〔膜の作製〕

上記方法で得られたスラリーを用い、実施例1と同様にスプレー膜を作製した。常圧オープンを用い、100℃で2時間、上記スプレー膜を乾燥させて、膜を作製した。

[0123]（N-メチルホルムアミド含有量の測定）

不活性ガス雰囲気（窒素ガス雰囲気）において、熱重量分析装置（日立ハ

イテクサイエンス製)を用い、室温から100℃まで、昇温速度10℃/分で昇温し、100℃にて10分間保持した後、100℃から150℃まで、昇温速度10℃/分で昇温させた。その後、150℃から450℃まで、昇温速度10℃/分で昇温して、膜の熱重量分析を実施した。150℃における膜の質量と450℃における膜の質量との差分をN-メチルホルムアミドの含有量とし、450℃における膜の質量をTi₃C₂の質量として、1モルのTi₃C₂に対するN-メチルホルムアミドの含有量(モル)を算出した。

[0124] (層間距離(d₀₀₂)の測定)

実施例1と同様に、相関距離(d₀₀₂)の測定を実施した。

層間距離は、13.0Åであり、実施例2の膜に含まれる2次元粒子では、層間にN-メチルホルムアミドが存在していることが確認された。

[0125] (導電率および導電率変化の測定)

実施例1と同様に、導電率および導電率変化の測定を実施した。

[0126] [実施例3]

[2次元粒子の作製]

(1)前駆体(MAX)の準備、(2)前駆体のエッチング、(3)洗浄、(4)インターカレーション、(5)デラミネーションおよび洗浄、(6)乾燥、(7)N-メチルホルムアミドとの混合を実施例1と同様に行って、2次元粒子を含むスラリーを得た。

[0127] [膜の作製]

上記方法で得られたスラリーを吸引ろ過して、ろ過膜を作製した。吸引ろ過のフィルターには、メンブレンフィルター(メルク社製、デュラポア、孔径0.45μm)を用いた。常圧オープンを用い、100℃で2時間、ろ過膜を乾燥させて、膜を作製した。

[0128] (N-メチルホルムアミド含有量の測定)

実施例2と同様に、1モルのM_mX_nに対するN-メチルホルムアミドの含有量(モル)を測定した。

[0129] (層間距離(d₀₀₂)の測定)

実施例 1 と同様に、相関距離 (d_{002}) の測定を実施した。

層間距離は、13.4 Å であり、実施例 3 の膜に含まれる 2 次元粒子では、層間に N-メチルホルムアミドが存在していることが確認された。

[0130] (導電率および導電率変化の測定)

実施例 1 と同様に、導電率および導電率変化の測定を実施した。

[0131] [比較例 1]

[2 次元粒子の作製]

(1) 前駆体 (MAX) の準備、(2) 前駆体のエッチング、(3) 洗浄、(4) インターカレーション、(5) デラミネーションおよび洗浄、(6) 乾燥、(7) N-メチルホルムアミドとの混合を実施例 1 と同様に行って、2 次元粒子を含むスラリーを得た。

[0132] [膜の作製]

上記方法で得られたスラリーを用い、実施例 1 と同様にスプレー膜を作製した。常圧オープンを用い、該スプレー膜を 100°C で 2 時間乾燥させた後、真空オープンを用い、150°C で 16 時間さらに乾燥させて、膜を作製した。

[0133] (N-メチルホルムアミド含有量の測定)

実施例 2 と同様に、1 モルの $M_m X_n$ に対する N-メチルホルムアミドの含有量 (モル) を測定した。

[0134] (導電率および導電率変化の測定)

実施例 1 と同様に、導電率および導電率変化の測定を実施した。

[0135] [比較例 2]

[2 次元粒子の作製]

(1) 前駆体 (MAX) の準備、(2) 前駆体のエッチング、(3) 洗浄、(4) インターカレーション、(5) デラミネーションおよび洗浄、(6) 乾燥、(7) N-メチルホルムアミドとの混合を実施例 1 と同様に行って、2 次元粒子を含むスラリーを得た。

[0136] [膜の作製]

上記方法で得られたスラリーを用い、実施例3と同様にろ過膜を作製した。真空オーブンをを用い、200℃で16時間、該ろ過膜を乾燥させて、膜を作製した。

[0137] (N-メチルホルムアミド含有量の測定)

実施例2と同様に、1モルの $M_m X_n$ に対するN-メチルホルムアミドの含有量(モル)を測定した。

[0138] (導電率および導電率変化の測定)

実施例1と同様に、導電率および導電率変化の測定を実施した。

[0139] [比較例3]

[2次元粒子の作製]

(1) 前駆体(MAX)の準備、(2) 前駆体のエッチング、(3) 洗浄、(4) インターカレーション、(5) デラミネーションおよび洗浄、(6) 乾燥、(7) N-メチルホルムアミドとの混合を実施例1と同様に行って、2次元粒子を含むスラリーを得た。

[0140] [膜の作製]

上記方法で得られたスラリーを用い、実施例3と同様にろ過膜を作製した。常圧オーブンをを用い、100℃で2時間、該ろ過膜を乾燥させた後、真空オーブンをを用い、150℃で16時間さらに乾燥させて、膜を作製した。

[0141] (N-メチルホルムアミド含有量の測定)

実施例2と同様に、1モルの $M_m X_n$ に対するN-メチルホルムアミドの含有量(モル)を測定した。

[0142] (導電率および導電率変化の測定)

実施例1と同様に、導電率および導電率変化の測定を実施した。

[0143] [比較例4]

[2次元粒子の作製]

(1) 前駆体(MAX)の準備、(2) 前駆体のエッチング、(3) 洗浄、(4) インターカレーション、(5) デラミネーションおよび洗浄、(6) 乾燥を実施例1と同様に行って、乾燥処理物を得た。

[0144] [膜の作製]

上記乾燥処理物を所定量 50 mL 遠沈管に取り、純水を追加した。このとき、混合物中のデラミネーション処理物の濃度が 1.5 質量%となるように純水の添加量を調整した。その後、シェーカーで 15 分攪拌して、スラリーを得た。

[0145] 次いで、25 mL のシリンジに上記スラリーを入れ、このシリンジをスプレーコーターにセットした。次いで、3 cm 角のガラス基板 (SCHOTT 製、テンパックス) を酸素プラズマで洗浄し、スプレーコーターの吸引付きステージにセットした。上記洗浄した面に上記スラリーを塗布し、熱風で乾燥することを 20 回繰り返して、スプレー膜を作製した。

(スプレーコートの条件)

- ・霧化圧力：0.5 MPa
- ・ノズル先端と基板の距離：15 cm
- ・送液量：5 mL / s
- ・掃引速度：150 mm / s
- ・ステージヒーター：45 °C

[0146] 常圧オープンを用い、80 °C で 2 時間、該スプレー膜を乾燥させた後、真空オープンを用い、150 °C で 16 時間さらに乾燥させて、膜を作製した。

[0147] (N-メチルホルムアミド含有量の測定)

実施例 2 と同様に、1 モルの $M_m X_n$ に対する N-メチルホルムアミドの含有量 (モル) を測定した。

[0148] (層間距離 (d_{002}) の測定)

実施例 1 と同様に、相関距離 (d_{002}) の測定を実施した。層間距離は、10.9 Å であった。

[0149] (導電率および導電率変化の測定)

実施例 1 と同様に、導電率および導電率変化の測定を実施した。

[0150] [比較例 5]

[2次元粒子の作製]

(1) 前駆体 (MAX) の準備、(2) 前駆体のエッチング、(3) 洗浄、(4) インターカレーション、(5) デラミネーションおよび洗浄、(6) 乾燥を実施例 1 と同様に行って、乾燥処理物を得た。

[0151] [膜の作製]

上記乾燥処理物を所定量 50 mL 遠沈管に取り、純水を追加した。このとき、混合物中のデラミネーション処理物の濃度が 1.5 質量%となるように純水の添加量を調整した。その後、シェーカーで 15 分攪拌して、スラリーを得た。

[0152] 上記スラリーを吸引ろ過して、ろ過膜を作製した。吸引ろ過のフィルターには、メンブレンフィルター (メルク社製、デュラポア、孔径 0.45 μm) を用いた。真空オープンを用い、150°C で 16 時間、該ろ過膜を乾燥させて、膜を作製した。

[0153] (N-メチルホルムアミド含有量の測定)

実施例 2 と同様に、1 モルの $M_m X_n$ に対する N-メチルホルムアミドの含有量 (モル) を測定した。

[0154] (導電率および導電率変化の測定)

実施例 1 と同様に、導電率および導電率変化の測定を実施した。

[0155] 1 モルの $M_m X_n$ に対する N-メチルホルムアミド (NMF) の含有量、導電率および導電率維持率を表 1 に示す。

[0156] [表1]

	1モルの $M_m X_n$ に対する NMF の含有量 (モル)	導電率 (S/cm)	導電率維持率
実施例 1	0.104	5,934	100%
実施例 2	0.144	8,770	100%
実施例 3	0.136	1,803	100%
比較例 1	0.087	7,500	74%
比較例 2	0.101	2,080	60%
比較例 3	0.067	2,964	63%
比較例 4	0.079	1,776	31%
比較例 5	0.068	3,407	73%

[0157] 実施例 1～3 は、本開示の実施例であり、経時での導電率低下が抑制され、特に、高温高湿下においても、経時での導電率低下が抑制されていた。

[0158] 比較例 1～5 は、1モルの $M_m X_n$ に対する NMF の含有量が、0.104 モルに満たない例であり、経時で導電率が低下することが確認された。

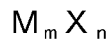
[0159] 本開示は、以下を含む。

<1>

2次元粒子を含む膜であり、

上記2次元粒子は、1つまたは複数の層を有する2次元粒子であって、N-メチルホルムアミドを含み、

上記層が、以下の式：



(式中、Mは、少なくとも1種の第3、4、5、6、7族金属であり、

Xは、炭素原子、窒素原子またはそれらの組み合わせであり、

nは、1以上4以下であり、

mは、nより大きく、5以下である)

で表される層本体と、該層本体の表面に存在する修飾または終端T (Tは、水酸基、フッ素原子、塩素原子、酸素原子および水素原子からなる群より選択される少なくとも1種である) とを含み、

上記N-メチルホルムアミドは、隣り合う2つの上記層の間に配置され、

上記膜における、N-メチルホルムアミドの含有率は、1モルの $M_m X_n$ に対して、0.104モル以上である、膜。

<2>

上記層本体が、 Ti_3C_2 を含む、<1>に記載の膜。

<3>

(a) 以下の式：



(式中、Mは、少なくとも1種の第3、4、5、6、7族金属であって、

Tiを少なくとも含み、

Xは、炭素原子、窒素原子またはそれらの組み合わせであり、

Aは、少なくとも1種の第12、13、14、15、16族元素であり

、

nは、1以上4以下であり、

mは、nより大きく、5以下である)

で表される前駆体を準備すること、

(b) エッチング液を用いて、上記前駆体から少なくとも一部のA原子を除去することにより、エッチング処理物を得ること、

(c) 上記エッチング処理物を洗浄して、エッチング洗浄処理物を得ること、

(d) 上記エッチング洗浄処理物と、インターカレーターとを混合して、インターカレーション処理物を得ること、

(e) 上記インターカレーション処理物を攪拌して、上記インターカレーション処理物がデラミネートされた、デラミネーション処理物を得ること、

(f) 上記デラミネーション処理物とN-メチルホルムアミドとを混合して、混合液を得ること、および、

(h) 上記混合液を用いて前駆体膜を形成すること、

(i) 上記前駆体膜を常圧下で乾燥させて、膜を形成すること、を含む、膜の製造方法。

<4>

上記前駆体膜を乾燥させる際の乾燥温度が、190℃以下である、<3>に記載の製造方法。

<5>

(a) 以下の式：



(式中、Mは、少なくとも1種の第3、4、5、6、7族金属であって、Tiを少なくとも含み、

Xは、炭素原子、窒素原子またはそれらの組み合わせであり、

- Aは、少なくとも1種の第12、13、14、15、16族元素であり、
- nは、1以上4以下であり、
- mは、nより大きく、5以下である)
- で表される前駆体を準備すること、
- (b) エッチング液を用いて、上記前駆体から少なくとも一部のA原子を除去することにより、エッチング処理物を得ること、
- (c) 上記エッチング処理物を洗浄して、エッチング洗浄処理物を得ること、
- (d) 上記エッチング洗浄処理物と、インターカレーターとを混合して、インターカレーション処理物を得ること、
- (e) 上記インターカレーション処理物を攪拌して、上記インターカレーション処理物がデラミネートされた、デラミネーション処理物を得ること、
- (g) 上記デラミネーション処理物を乾燥して、乾燥物を得ること、
- (f 1) 上記デラミネーション処理物の乾燥物にN-メチルホルムアミドを浸透させて、前駆体膜を形成すること、および、
- (i) 上記前駆体膜を常圧下で乾燥させて、膜を形成すること、を含む、膜の製造方法。

符号の説明

- [0160] 1 a、1 b 層本体 ($M_m X_n$ 層)
- 3 a、5 a、3 b、5 b 修飾または終端T
- 7 a、7 b $MXene$ 層
- 10、10 a、10 b $MXene$ 粒子 (層状材料の2次元粒子)

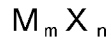
請求の範囲

[請求項1]

2次元粒子を含む膜であり、

前記2次元粒子は、1つまたは複数の層を有する2次元粒子であって、N-メチルホルムアミドを含み、

前記層が、以下の式：



(式中、Mは、少なくとも1種の第3、4、5、6、7族金属であり、

Xは、炭素原子、窒素原子またはそれらの組み合わせであり、

nは、1以上4以下であり、

mは、nより大きく、5以下である)

で表される層本体と、該層本体の表面に存在する修飾または終端T (Tは、水酸基、フッ素原子、塩素原子、酸素原子および水素原子からなる群より選択される少なくとも1種である) とを含み、

前記N-メチルホルムアミドは、隣り合う2つの前記層の間に配置され、

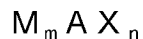
前記膜における、N-メチルホルムアミドの含有率は、1モルの $M_m X_n$ に対して、0.104モル以上である、膜。

[請求項2]

前記層本体が、 Ti_3C_2 を含む、請求項1に記載の膜。

[請求項3]

(a) 以下の式：



(式中、Mは、少なくとも1種の第3、4、5、6、7族金属であって、Tiを少なくとも含み、

Xは、炭素原子、窒素原子またはそれらの組み合わせであり、

Aは、少なくとも1種の第12、13、14、15、16族元素であり、

nは、1以上4以下であり、

mは、nより大きく、5以下である)

で表される前駆体を準備すること、

(b) エッチング液を用いて、上記前駆体から少なくとも一部のA原子を除去することにより、エッチング処理物を得ること、

(c) 上記エッチング処理物を洗浄して、エッチング洗浄処理物を得ること、

(d) 上記エッチング洗浄処理物と、インターカレーターとを混合して、インターカレーション処理物を得ること、

(e) 上記インターカレーション処理物を攪拌して、上記インターカレーション処理物がデラミネートされた、デラミネーション処理物を得ること、

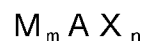
(f) 上記デラミネーション処理物とN-メチルホルムアミドとを混合して、混合液を得ること、および、

(h) 上記混合液を用いて前駆体膜を形成すること、

(i) 上記前駆体膜を常圧下で乾燥させて、膜を形成すること、を含む、膜の製造方法。

[請求項4] 上記前駆体膜を乾燥させる際の乾燥温度が、190℃以下である、請求項3に記載の製造方法。

[請求項5] (a) 以下の式：



(式中、Mは、少なくとも1種の第3、4、5、6、7族金属であって、Tiを少なくとも含み、

Xは、炭素原子、窒素原子またはそれらの組み合わせであり、

Aは、少なくとも1種の第12、13、14、15、16族元素であり、

nは、1以上4以下であり、

mは、nより大きく、5以下である)

で表される前駆体を準備すること、

(b) エッチング液を用いて、上記前駆体から少なくとも一部のA

原子を除去することにより、エッチング処理物を得ること、

(c) 上記エッチング処理物を洗浄して、エッチング洗浄処理物を得ること、

(d) 上記エッチング洗浄処理物と、インターカレーターとを混合して、インターカレーション処理物を得ること、

(e) 上記インターカレーション処理物を攪拌して、上記インターカレーション処理物がデラミネートされた、デラミネーション処理物を得ること、

(g) 上記デラミネーション処理物を乾燥して、乾燥物を得ること、

(f 1) 上記デラミネーション処理物の乾燥物にN-メチルホルムアミドを浸透させて、前駆体膜を形成すること、および、

(i) 上記前駆体膜を常圧下で乾燥させて、膜を形成すること、を含む、膜の製造方法。

[図1]

図1(a)

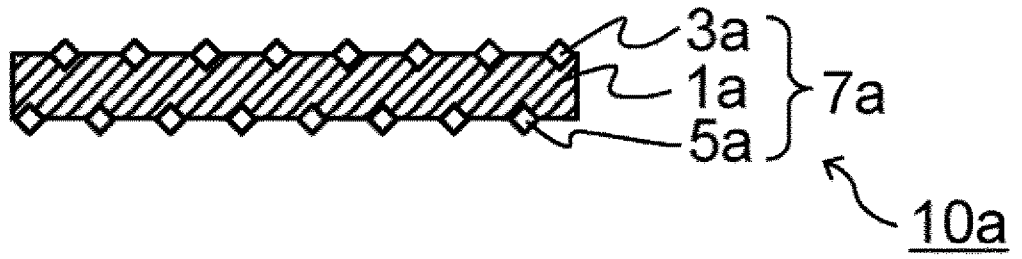
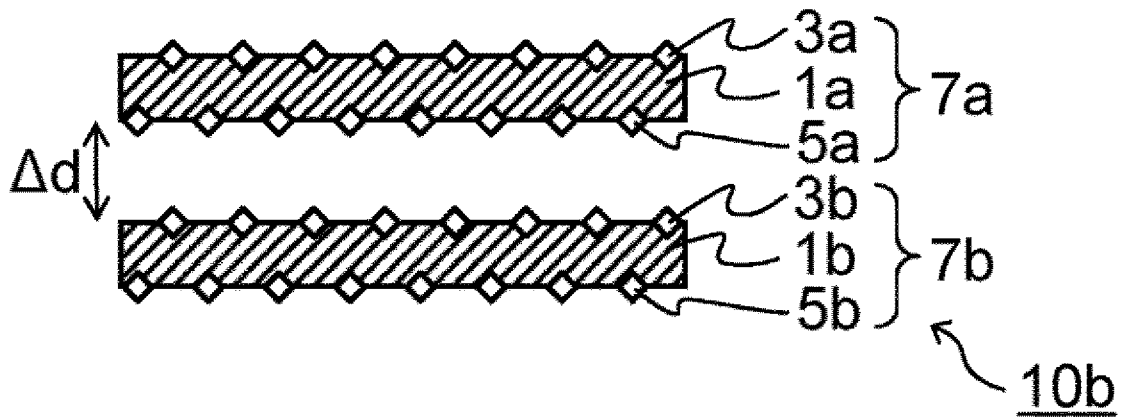
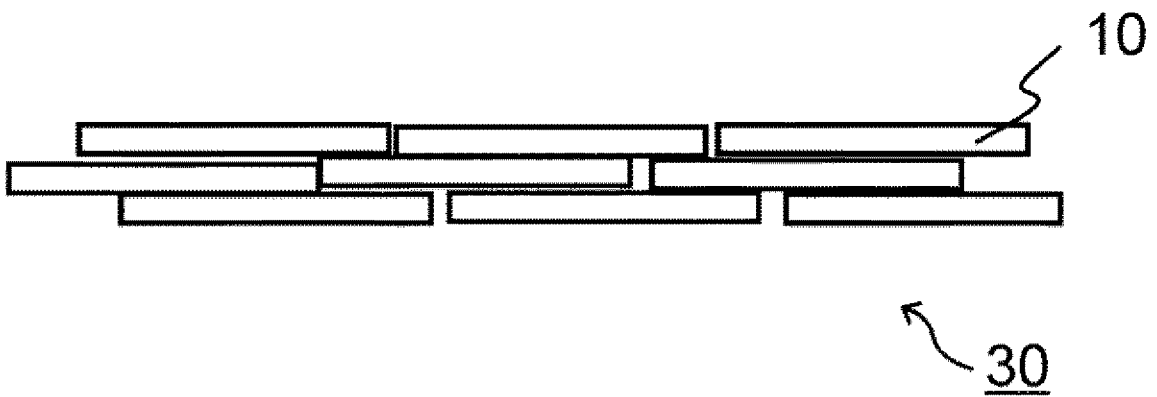


図1(b)



[図2]

図2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/015582

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C01G 23/00</i> (2006.01)i; <i>C01B 32/921</i> (2017.01)i; <i>C09D 1/00</i> (2006.01)i FI: C01G23/00 C; C01B32/921; C09D1/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01G23/00; C01B32/921; C09D1/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), CPlus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ZHANG, Qingxiao et al. High concentration of Ti3C2Tx MXene in organic solvent. ACS Nano. 2021, vol. 15, no. 3, pp. 5249-5262 entire text	1-5
A	KR 10-2021-0153904 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 20 December 2021 (2021-12-20) entire text	1-5
A	WO 2022/050114 A1 (MURATA MANUFACTURING CO) 10 March 2022 (2022-03-10) entire text	1-5
A	WO 2022/034852 A1 (MURATA MANUFACTURING CO) 17 February 2022 (2022-02-17) entire text	1-5
A	CN 112920638 A (NORTHWESTERN POLYTECHNICAL UNIVERSITY) 08 June 2021 (2021-06-08) entire text	1-5
P, A	WO 2023/047861 A1 (MURATA MANUFACTURING CO) 30 March 2023 (2023-03-30) claim 3	1-5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 27 June 2023		Date of mailing of the international search report 11 July 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/015582

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2021-0153904 A	20 December 2021	(Family: none)	
WO 2022/050114 A1	10 March 2022	(Family: none)	
WO 2022/034852 A1	17 February 2022	(Family: none)	
CN 112920638 A	08 June 2021	(Family: none)	
WO 2023/047861 A1	30 March 2023	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01G 23/00(2006.01)i; C01B 32/921(2017.01)i; C09D 1/00(2006.01)i FI: C01G23/00 C; C01B32/921; C09D1/00		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C01G23/00; C01B32/921; C09D1/00 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	ZHANG, Qingxiao et al., High concentration of Ti3C2Tx MXene in organic solvent, ACS Nano, 2021, Vol.15, No.3, p.5249-5262 全文	1-5
A	KR 10-2021-0153904 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 20.12.2021 (2021 - 12 - 20) 全文	1-5
A	WO 2022/050114 A1 (株式会社村田製作所) 10.03.2022 (2022 - 03 - 10) 全文	1-5
A	WO 2022/034852 A1 (株式会社村田製作所) 17.02.2022 (2022 - 02 - 17) 全文	1-5
A	CN 112920638 A (NORTHWESTERN POLYTECHNICAL UNIVERSITY) 08.06.2021 (2021 - 06 - 08) 全文	1-5
P, A	WO 2023/047861 A1 (株式会社村田製作所) 30.03.2023 (2023 - 03 - 30) 請求項3	1-5
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
27.06.2023	11.07.2023	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 井上 明子 4Z 3230 電話番号 03-3581-1101 内線 3480	

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/015582

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
KR 10-2021-0153904 A	20.12.2021	(ファミリーなし)	
WO 2022/050114 A1	10.03.2022	(ファミリーなし)	
WO 2022/034852 A1	17.02.2022	(ファミリーなし)	
CN 112920638 A	08.06.2021	(ファミリーなし)	
WO 2023/047861 A1	30.03.2023	(ファミリーなし)	